

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-129395

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 25 D 5/26

識別記号

J

庁内整理番号

7325-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)5月17日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 耐疵付き性Niめっき鋼板およびその製造法

⑯ 特 願 昭63-282694

⑰ 出 願 昭63(1988)11月8日

⑱ 発 明 者 大 村 等 山口県下松市楠木町308番地の3  
 ⑱ 発 明 者 山 田 克 忠 山口県光市島田1丁目15番地の14  
 ⑱ 発 明 者 大 村 英 雄 山口県防府市西浦2178番地  
 ⑲ 出 願 人 東洋鋼板株式会社 東京都千代田区霞が関1丁目4番3号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 迎 田 昌 夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐疵付き性Niめっき鋼板およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 表裏両面に付着量5～45 g/m<sup>2</sup>のNiめっき層及び／もしくはNi-Fe合金層を有し、更に少なくとも片面上層にPの含有量3～15重量%、Ni付着量として1～18 g/m<sup>2</sup>のNi-P合金層を有してなる事を特徴とする耐疵付き性Niめっき鋼板。

(2) Ni-Fe合金層の厚みが0.2～10 μmである特許請求の範囲第1項記載のNiめっき鋼板。

(3) 鋼板の表裏両面に付着量5～45 g/m<sup>2</sup>のNiめっきを施し、更に少なくとも片面上層にPの含有量3～15重量%、Ni付着量として1～18 g/m<sup>2</sup>のNi-P合金めっきを施した後、

(450～800)℃×(0.2～900)min.の加熱処理を施す事を特徴とする耐疵付き性Niめっき鋼板の製造法。

(4) Niめっき及びNi-P合金めっきが電解処理である特許請求の範囲第3項記載の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐疵付き性Niめっき鋼板およびその製造法に関し、より詳しくは乾電池ケースや電子材料またはバインダ等の文具その他の材料に適した耐疵付き性Niめっき鋼板とその製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、加工後Niめっきする所謂バレルめっきの非能率性、めっき量の不均一性を改善するため、予めNiめっきしたNiめっき鋼板が使われている。しかし、単にNiめっきしたNiめっき鋼板では、めっき層密着性が不充分であって、加工部においてしばしばめっき層が剝離する傾向があり、問題点となっていた。この対策として、Niめっき後Niめっき鋼板を加熱処理することにより、Ni層と鋼板との間にNi-Fe合金層を形成させ、めっき層密着性を確保する手段が講じられた。

(例えば、特開昭61-235594号公報)

一方、耐食性についても、加熱処理は有効であり、特に張出し、絞り加工等の高加工部において改善が著しい。

その理由は、めっきされたまま(As plated)のNiめっき層は硬くて加工性に乏しくクラックが入り易いのに対し、加熱処理後のそれはめっき歪みが開放されて軟化し、延性を増して被覆性が良くなる傾向があり、且つ形成された界面のNi-Fe合金層自体も前述のとおりめっき層密着性を高める他、局部電池における電位勾配を緩和する機能を果たすので、耐食性、特に加工後耐食性向上に寄与するからであろうと思われる。

〔発明が解決すべき課題〕

しかし、以上の従来技術では、前述の如く加熱によってNiめっき層が軟化する結果、耐疵付き性が損なわれるのが避けられない。

しかも、耐疵付き性が損なわれると輸送もしくは工程中においてめっき層が損傷を受ける機会が多

くなり、その結果全体として却って耐食性が低下する傾向があった。

特に乾電池ケース等に用いた場合、深い疵がついてFeが露出し、孔開き腐食を生じ、甚だしくは電解液の漏洩に至り、周辺の電子回路を破壊する危険性さえあった。

〔発明の目的〕

そこで、本発明は優れた加工性を保持しつつ、耐疵付き性、ひいては加工後耐食性を兼ね備えたNiめっき鋼板とその製造法を提供する事を目的とする。

〔発明の構成〕

本発明により、

表裏両面に付着量5～45 g/m<sup>2</sup>のNiめっき層及び／もしくはNi-Fe合金層を有し、更に少なくとも片面上層にPの含有量3～15重量%、Ni付着量として1～18 g/m<sup>2</sup>のNi-P合金層を有してなる事を特徴とする耐疵付き性Niめっき鋼板、

及び

鋼板の表裏両面に付着量5～45 g/m<sup>2</sup>のNiめっきを施し、更に少なくとも片面上層にPの含有量3～15重量%、Ni付着量として1～18 g/m<sup>2</sup>のNi-P合金めっきを施した後、

(450～800)℃×(0.2～900)min.の加熱処理を施す事を特徴とする耐疵付き性Niめっき鋼板の製造法

が提供される。

以下に本発明を詳細に説明する。

## 鋼板

鋼板は通常、普通鋼冷延鋼板が用いられる。就中低炭素A1キルド鋼連鋳材をベースとする冷延鋼板が主として用いられる。

また、C: 0.003重量%以下の極低炭素鋼や更にこれにNb, Ti等を添加した非時効性鋼から作られた冷延鋼板も用いられる。

更に、3～18重量%のCrを含んだCr含有鋼ないしステンレス鋼板(更に1～10重量%程度のNiを含む場合もある。)が、好適に用いられる。

## Niめっき

一般にNiめっき浴にはワット浴、スルファミン酸浴、ホウフッ化物浴、塩化物浴等があり、本発明ではこれらのいずれの浴であってもよい。

なお、Niめっきの前処理として、アルカリ脱脂(電解含む)、有機溶剤脱脂、酸洗(硫酸、塩酸、硝酸浸漬等、電解する場合もある。)及び水洗を行う。

Niめっき自体には工業的にはワット浴、スルファミン酸浴が多用される。無電解法もあるが、本発明では電解(陰極処理)の方が無電解処理に較べてめっき厚みのコントロール及び浴管理がやり易いので、電解法を採用する。通常この場合、電流密度は3～80 A/dm<sup>2</sup>程度である。

また、浴のpHは3.5～5.5の酸性領域が良い。浴温は40～60℃程度である。

なお、浴中にSを含有する光沢剤、例えばナフタレンスルホン酸塩を含むと、後の加熱処理工程でめっき層が脆化するので望ましくない。しかし、ブチンジオール、クマリン、エチレンシアンヒド

リン等の光沢剤は問題なく本発明に適用できる。

Niめっき層のNi付着量は $5 \sim 45 \text{ g/m}^2$ 、望ましくは $18 \sim 36 \text{ g/m}^2$ の範囲が本発明では好適に採用される。付着量が $5 \text{ g/m}^2$ に達しないと鋼板の表面を十分に被覆出来ず、 $45 \text{ g/m}^2$ を超えると本発明効果が飽和してしまつて、不経済であり、製品の価格競争力を失うからである。

#### Ni-P合金めっき

Ni-P合金めっきは通常Niめっき素表面を水洗後直接施すが、脱脂-水洗-酸洗-水洗などの前処理を施すことも出来る。

Niめっき層の上に施すNi-P合金めっき法は、めっき歪みを嫌う磁気ディスク等のめっきに広く採用されている無電解Ni-P合金めっき法、または、めっき歪を制御しやすい電解Ni-P合金めっき法のどちらであってもよい。

無電解Ni-P合金めっき法において用いられる浴としては次亜リン酸塩を還元剤とする酸性浴が一般的である。この酸性浴の浴組成は、硫酸ニッケル $20 \sim 50 \text{ g/l}$ 、塩化ニッケル $15 \sim$

$30 \text{ g/l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $20 \sim 50 \text{ g/l}$ 、更に添加剤として酢酸ナトリウムとコハク酸、クエン酸、リンゴ酸もしくはそれらのナトリウム塩等の有機添加剤を含む。

浴温は、 $80 \sim 95^\circ\text{C}$ の比較的高温が採用される。pHは $4.3 \sim 5.5$ の範囲である。Ni-P合金めっき層の付着量はNiとして $1 \sim 18 \text{ g/m}^2$ 、望ましくは $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲が本発明では適当である。また、Ni-P合金めっき層中のPは、 $3 \sim 15$ 重量%、望ましくは $5 \sim 12\%$ の範囲が好適に採用される。

本発明におけるNi-P合金めっき層は、 $3 \sim 15$ 重量%のPを含むNiめっき層であつて、付着量はNiとして $1 \sim 18 \text{ g/m}^2$ の範囲でなければならない。Ni付着量は $1 \text{ g/m}^2$ に達しないと目的とする耐腐付き性が得られず、 $18 \text{ g/m}^2$ を超えるとめっき層の加工性が確保困難になるし、不経済であるからである。

また、当Ni-P合金めっき層中のP成分は3重量%未満では、充分なめっき上層の硬化効果

が得られず、 $15$ 重量%を超えるNi-P合金めっき層では、めっき応力が極めて高くなり、めっき層の密着性が損なわれるからである。

無電解Ni-P合金めっき法では、同じ付着量を得るために多くの時間を要する。即ち、電解処理のように鋼帯板を連続的に高速めっき出来ないから切板鋼板を前記めっき浴に浸漬して行う。この浸漬時間は $40 \text{ sec} \sim 25 \text{ min}$ 程度である。Ni-P合金めっき終了後は鋼板を取り出し水洗、乾燥する。後処理は特に行わない。

一方、電解Ni-P合金めっき法におけるめっき浴は以下の通りである。

本発明を工業的に実施する場合、無電解Ni-P合金めっきよりも短時間で所定のめっき厚にめっきが可能な電解Ni-P合金めっき法の方が有利である。

電解Ni-P合金めっきの工業的な浴としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主体とした浴もしくはスルファミン酸ニッケル浴にPの供給源として亜リン酸、リン酸、次亜リン酸、及び/もしくは

は亜リン酸塩、リン酸塩、次亜リン酸塩等を添加した浴が通常用いられる。

硫酸ニッケル、塩化ニッケルを主体とした代表的なめっき浴は、例えば硫酸ニッケル $100 \sim 350 \text{ g/l}$ 、塩化ニッケル $10 \sim 50 \text{ g/l}$ に、亜リン酸 $5 \sim 40 \text{ g/l}$ あるいは更にリン酸 $30 \sim 50 \text{ cc/l}$ を添加したものである。この浴で浴温 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、pH $0.5 \sim 1.5$ において電流密度 $3 \sim 15 \text{ A/dm}^2$ の陰極電解処理を行う。

スルファミン酸塩浴の例としては、特公昭58-48038号公報等に記載されている次のものがある。

すなわち、スルファミン酸ニッケル $200 \sim 800 \text{ g/l}$ 、塩化ニッケル $5 \sim 20 \text{ g/l}$ 、ほう酸 $30 \sim 60 \text{ g/l}$ に、P供給源として次亜リン酸ナトリウム $0.05 \sim 20 \text{ g/l}$ 、または亜リン酸ナトリウム $0.05 \sim 20 \text{ g/l}$ を含む浴である。この浴を用いて行われる陰極電解処理条件は、浴温 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、pH $5 \sim 5.5$ 、

電流密度  $10 \sim 100 \text{ A/dm}^2$  である。

なお、電解Ni-P合金めっきの陰極析出効率が低いため、浴中で可溶性Niアノードから溶解するニッケルイオンが増加する。更には、Pの供給源として添加する亜リン酸、次亜リン酸が陽極において酸化されてリン酸となり遊離酸濃度が上昇する。従って浴組成及びpHの変動をきたし、適正めっき条件から外れる傾向がある。これを防止するため、アノード面積を陰極面積に対し、適当に小さくする必要がある。

電解Ni-P合金めっきのめっき付着量については無電解Ni-P合金めっきにて記述した範囲と同一である。

また、めっきの前処理法としては、無電解Ni-P合金めっきで述べたのと同様な方法がとられる。

#### 片面めっき・両面めっき

叙上のNiめっきおよびNi-P合金めっきは、用途に応じて、鋼板の片面もしくは両面に施す。例えば、アルカリマンガン電池やNi-Cd電池

のような乾電池ケースに用いる場合は、有底シリング状ケースの内面はNiめっき層のみとし、外面はNiめっき層+Ni-P合金めっき層として、作業工程中その他の疵付きに対処する。またバインダ等の文具、金属食器等の用途にはNiめっき+Ni-P合金めっきを両面に施したものが用いられる。

#### 加熱処理

前記のようにして鋼帯板上にNiめっき、Ni-P合金めっきの2層めっきをした後、加熱処理を施す。この加熱処理は、一つにはNiめっきを下層にNi-Fe合金層を形成させてめっき層密着性を向上させ、二つには、Ni-P合金層を硬化させ、總じて同時に耐疵付き性と加工後耐食性を改善するためである。その加熱処理は、非酸化性雰囲気ガス中で温度(450~800)℃、均熱時間(0.2~900)min.加熱する一種の焼きなまし処理である。その具体的方法としては、切板の場合は、箱型焼鈍炉中で温度450~650℃、均熱時間(60~900)min.の加

熱処理をする方法がとられる。

鋼帯板コイルの場合には、上記切板と同様に箱型焼鈍炉で加熱処理する場合の他、鋼帯板コイルを連続的に通板加熱処理する連続焼鈍法がある。連続焼鈍法では、温度600~800℃、均熱時間(0.2~5)min.の加熱処理が行われる。いずれの場合も加熱処理は非酸化性雰囲気中で行なう。

本発明における非酸化性ガスとしては、各種還元性ガス、即ち吸熱型ないし発熱型ガスが用いられる。これらには例えばH<sub>2</sub>NXガス、DXガス、NXガス、RXガス、AXガス等がある。それ以外にも水素のみ、若しくはHe, Ne, Ar等の不活性ガス、真空等も用いることができる。

Ni-Fe合金層は、加熱処理の結果形成される。その厚さは、加熱温度と加熱時間によって定まるがNi-Fe合金層の厚さは、0.2μm~10μmの範囲でなければならない。Ni-Fe合金層の厚さが0.2μmに達しない場合は、めっき密着性の向上が得られないし、一方、10

μmを超えると、Niめっき層が全てNi-Fe合金層となり、めっき表層中のFeの割合が多すぎて耐食性の劣化をきたすためである。

即ち本発明では、Ni-Fe合金層はNi層の全厚みに達せず純Ni層が僅かでも残存する方が望ましい。

Ni-Fe合金層の厚さを0.2~10μmとするために、熱処理条件は前述の通り(450~800)℃×(0.2~900)min.でなければならない。加熱温度が450℃未満では均熱時間を900min.以上に長くしても必要な合金層が形成されないし、800℃を超えると鋼板の結晶粒が粗大化して機械的性質が劣化し、使用に耐えなくなるからである。また、0.2min.未満では温度を高くしても必要な合金層が形成されないからである。

以上、ニッケルめっき+Ni-P合金めっきの2層めっき後の加熱処理までの方法を述べてきた。本発明では、加熱処理までの工程により、本発明の目的が達せられるわけであるが、使用用途によ

っては、加熱処理後、腰折れ防止などの機械的性質の改善並びに所望する表面仕上げを付与するため伸び率0.5~5%程度の調質圧延を施す場合もある。

#### 〔発明の作用〕

本発明のではNiめっき+Ni-P合金めっきの2層めっき後加熱処理することによって、耐腐付き性に優れたニッケルめっき鋼板を得ることが出来る。

本発明の加熱処理条件において、Niめっき下層にFeとNiの固体拡散によるNi-Fe合金層が形成されその厚さは、0.2~10 $\mu$ mとなる。

Ni-Fe合金層の形成による直接の効果として、被めっき体の鋼帯とNiめっき層の密着性の向上及びNiめっき層の延性向上による加工性の向上が得られる。Ni-Fe合金層の厚さについては、必ずしもNiめっき層の全てをNi-Fe合金層にする必要はない。Niめっき層の軟化再結晶の起こる温度450℃×加熱時間60min.の場合、Ni-Fe合金層の厚さは、0.2 $\mu$ m程

度である。従って、この場合Niめっき層は、下層のNi-Fe合金層と軟化再結晶した上層のNi層の2層となる。本発明の熱処理条件のうち、加熱温度750℃×均熱時間360min.とした場合には、Ni-Fe合金層の厚さが6 $\mu$ mとなり、Niめっき層の全てがNi-Fe合金層となる。この場合も前記のNiめっき層がNi-Fe合金層と軟化Ni層の2層構成になった場合と同様の耐食性と加工性の向上が得られる。

一方で軟化再結晶が完了すると、めっき表層は軟らかくなって耐腐付き性が損なわれる。そして取扱方法によっては、加熱処理によって得られる耐食性の向上効果よりも、軟化効果による耐腐付き性不良に基づく耐食性不良化が進むことがある。事実、軟化再結晶しためっき層の表層硬度を測定してみると、As platedではHv300~350であるのに対し、軟化再結晶の起こる450℃以上の加熱後の場合はHv150~200と甚だしく表層が軟化し、耐腐付き性が劣化する傾向が認められる。

これを解決する手段として、本発明では、Ni-P合金めっきをNiめっき層の上に施し、同時に加熱処理することによって下層のNiめっき層にはNi-Fe合金層を形成させ、上層のNi-P合金めっき層を同時に熱硬化させる方法を提供するものである。

一般に表面処理によって表層を硬化させる方法としては、拡散処理としてのガス浸炭、窒化処理やNi-B合金めっき、更には、炭化ホウ素等を添加した複合めっきなどの方法があるが、いずれの方法も処理方法が複雑でコストが高く、実用性に乏しい。

本発明の如く、Ni-P合金めっきをNiめっき層の上に施すメリットとしては、

1) Niめっき層を加熱処理してNi-Fe合金層が形成される加熱処理条件の範囲でNi-P合金めっき層が著しく硬化すること、

2) 加熱処理によって、下層のNiめっき層と上層のNi-P合金めっき層の相互拡散が起こらない、即ち、Niめっき層、Ni-P合金めっき

層のそれぞれの加熱処理による特性改善が別々に得られること、

3) Niめっき後にNi-P合金めっきを施すに当って何ら前処理を必要としないこと、などが挙げられる。

Ni-P合金めっき層の硬さは、As PlatedでHv500~600であるが、加熱処理することにより、Ni<sub>3</sub>Pの析出硬化によってHv900~1000と硬度は硬質Crめっき並みに硬化する訳である。

#### 〔発明の効果〕

本発明を実施することにより、前記目的が達成される。即ち、優れた加工性を保持しつつ耐腐付き性と加工後耐食性を兼備したNiめっき鋼板とその製造法が提供される。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を用いて本発明を更に詳細に説明する。

#### 〔実施例1〕

板厚0.25mmの焼鈍済み低炭素アルミキルド

銅薄鋼板にアルカリ電解脱脂、硫酸浸漬酸洗を施した後、下記の条件でNiめっきを行った。

浴組成

硫酸ニッケル	350 g/l
塩化ニッケル	45 g/l
ホウ酸	30 g/l
ラウリル硫酸ソーダ	0.5 g/l
浴温	50℃
pH	4.2
電流密度	10 A/dm <sup>2</sup>

NiめっきのNi付着量は、8.0 g/m<sup>2</sup>とした。

次いで下記の条件で電解Ni-P合金めっきを行った。

浴組成

硫酸ニッケル	150 g/l
塩化ニッケル	80 g/l
亜リン酸	30 g/l
浴温	50℃
pH	0.6

浴温	65℃
電流密度	15 A/dm <sup>2</sup>

Ni-P合金めっき付着量は、Niとして10.8 g/m<sup>2</sup>、同めっき層中のP含有量は4重量%とした。電解Ni-P合金めっき後鋼板を水洗乾燥し、実施例1と同一条件で加熱処理をし、次いで調質圧延を行った。

(実施例3)

板厚0.25mmの遅時効性極低炭素アルミキルド鋼の未焼鈍薄鋼板に脱脂、酸洗を施した後、下記の条件でNiめっきを施した。Ni付着量は、Ni 18.0 g/m<sup>2</sup>とした。

浴組成

スルファミン酸ニッケル	400 g/l
塩化ニッケル	20 g/l
ホウ酸	30 g/l
ラウリル硫酸ナトリウム	0.5 g/l
浴温	50℃
pH	4.0
電流密度	15 A/dm <sup>2</sup>

電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>
------	---------------------

Ni-P合金めっき付着量は、Niとして1.4 g/m<sup>2</sup>、同めっき層中のP含有量は、12%重量とした。

電解Ni-P合金めっき後鋼板を水洗乾燥した。なお、めっきはいずれも片面に施した(他の実施例、比較例も同じ。)

次いでH<sub>2</sub>6%のH<sub>2</sub>NXガス(露点-10℃)で、加熱温度520℃、均熱時間360min.の加熱処理を施し、伸び率1.2%の調質圧延を行った。(実施例2)

実施例1に記載した薄鋼板を用いて、実施例と同一条件でNiめっきを施した。Ni付着量は、43.0 g/m<sup>2</sup>とした。

次いで、下記の条件で電解Ni-P合金めっきを行った。

浴組成

硫酸ニッケル	150 g/l
塩化ニッケル	40 g/l
亜リン酸	5 g/l

次いで水洗後直ちに下記の条件で電解Ni-P合金めっきを行った。

浴組成

スルファミン酸ニッケル	350 g/l
塩化ニッケル	20 g/l
ホウ酸	25 g/l
亜リン酸	40 g/l
浴温	45℃
pH	1.2

電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>
------	---------------------

Ni-P合金めっき付着量は、Niとして5.3 g/m<sup>2</sup>、同めっき層中P含有量は8重量%とした。

電解Ni-P合金めっき後鋼板を水洗乾燥した。次に加熱温度750℃×均熱時間1min.の加熱処理をし、更に伸び率1.5%の調質圧延を行った。(実施例4)

実施例3に記載したのと同じ薄鋼板にアルカリ電解脱脂、硫酸浸漬酸洗を施した後、実施例3と同一条件でNiめっき及び電解Ni-P合金め

つきを施した。但し、NiめっきのNi付着量は、 $27.1\text{ g/m}^2$ 、電解Ni-P合金めっきの付着量は、Niとして、 $3.5\text{ g/m}^2$ 、同めっき層中のP含有量は、8重量%とした。電解Ni-P合金めっき後、銅板を水洗乾燥し、次いで実施例3と同一条件で加熱処理し、調質圧延を行った。

(実施例5)

実施例1に記載したのと同じの薄銅板に、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬酸洗を施した後、実施例1と同一条件でNiめっきを行った。但し、NiめっきのNi付着量は、 $17.5\text{ g/m}^2$ とした。次いで下記の条件で無電解Ni-P合金めっきを施した。

浴組成

硫酸ニッケル	$25\text{ g/l}$
次亜リン酸ナトリウム	$30\text{ g/l}$
リンゴ酸	$30\text{ g/l}$
コハク酸ナトリウム	$5\text{ g/l}$
硝酸鉛	$1.2\text{ mg/l}$
浴温	$90^\circ\text{C}$

Niめっきを施した。次いで水洗乾燥後、実施例1と同じHNXガス雰囲気中で、加熱温度 $500^\circ\text{C}$ 、均熱時間 $120\text{ min.}$ の加熱処理を行い、冷却後伸び率1.2%の調質圧延を行った。

(比較例3)

比較例1においてNiめっきのNi付着量を $25.2\text{ g/m}^2$ とし、更に加熱処理を加熱温度 $550^\circ\text{C}$ ×均熱時間 $600\text{ min.}$ とした。

(比較例4)

比較例1においてNi付着量を $36.7\text{ g/m}^2$ とし、更に加熱処理を加熱温度 $550^\circ\text{C}$ ×均熱時間 $480\text{ min.}$ とした。

(試験法)

本発明によるNiめっき+Ni-P合金めっきの2層めっき後加熱処理した薄銅板と、比較例であるNiめっきしたまま、もしくはNiめっきのみで加熱処理した薄銅板について、下記の方法で試験を行った。

pH

4.5

Ni-P合金めっき付着量は、Niとして、 $5.8\text{ g/m}^2$ 、同めっき層中のP含有量は、11重量%とした。該無電解Ni-P合金めっき後、銅板を水洗乾燥した。次いで加熱温度 $650^\circ\text{C}$ 、均熱時間 $480\text{ min.}$ の加熱処理を行い、伸び率0.8%の調質圧延を行った。

(実施例6)

実施例5においてNiめっきのNi付着量を $34.5\text{ g/m}^2$ 、無電解Ni-P合金めっき付着量をNi付着量として、 $15.8\text{ g/m}^2$ 、同めっき層中のP含有量を11重量%とした。

(比較例1)

実施例1に記載した薄銅板を用いて、本発明の実施例1と同一条件でNi付着量 $9.6\text{ g/m}^2$ のNiめっきを施し、水洗乾燥した。但し、Ni-P合金めっき、加熱処理はいずれも行わなかった。

(比較例2)

実施例1に記載した薄銅板を用いて本発明の実施例1と同一条件でNi付着量 $9.5\text{ g/m}^2$ の

(1) 硬度測定

めっき表層硬度としてHv(5g)、実施例及び比較例で得られた銅板の銅素地硬度としてHv(500g)の2種類の硬度測定を行った。

(2) 耐疵付き性

めっき表層の耐疵付き性を見るため、加重式引掻強度試験機(新東科学(株)製HEIDON-14S/D)を用いて、一定荷重の下で、試料をサファイア針で引掻いた。その時試料表面の疵付き状態を観察した。評価は、疵が観察され始める荷重で表した。

(3) 塩水噴霧耐食性

平板部並びにエリキセン張出し6mm加工部について、塩水噴霧試験(JIS Z 2371)の4時間後の赤錆発生を評価した。評点は平板部を10点評価法(10点(良)→1点(不良))で、エリキセン張出し6mm加工部は◎良、○やや良、△やや不良、×不良で表わした。

第 1 表

		めっき 原板の 種 類	Niめっき	Ni-Pめっき		加熱処理		Ni-Fe 合金層厚 (μm)	硬 さ		耐疵付き 性評価 (g)	塩水噴霧 耐食性	
			Ni (g/m <sup>2</sup> )	Niとして (g/m <sup>2</sup> )	P (重量%)	加熱温度 (℃)	均熱時間 (min.)		鋼素地	めっき層		平板	加工部
									Hv(500g)	Hv(5g)			
実 施 例	1.	低炭素 Al33t鋼	8.0	1.4	12	520	360	1.1	104	305	3	8	○
	2.	〃	43.0	10.8	4	520	360	1.6	98	640	5	10	◎
	3.	極低炭素 Al33t鋼	18.0	5.3	8	750	1	1.8	95	490	4	9	○～◎
	4.	〃	27.1	3.5	8	750	1	2.2	96	440	3	9	◎
	5.	低炭素 Al33t鋼	17.5	5.8	11	650	480	7.5	98	515	4	9	○～◎
	6.		34.5	15.8	11	650	480	7.5	105	710	5	10	◎
比 較 例	1.	低炭素 Al33t鋼	9.6	—	—	—	—	0	103	285	2	5	×
	2.	〃	9.5	—	—	500	120	0.2	98	155	1	6	△
	3.	〃	25.2	—	—	550	600	1.5	96	175	1	8	○
	4.	〃	36.7	—	—	650	480	8.6	103	180	1	8	○

以上の実施例、及び比較例のめっき条件、加熱条件と試験結果を第1表にまとめた。尚Ni-Fe合金層の厚さはグロー放電発光分光分析によって測定した。

第1表から次のことが明らかである。

#### 硬 さ

比較例の表層硬度は、加熱処理しないAs PlatedでHv(5g)は285であるが加熱処理した場合、155~180と軟化する。一方実施例ではHv305~710を示しめっき表層が著しく硬化していることがわかる。

#### 耐疵付き性

加圧式引張強度試験機で加熱処理した比較例は1g荷重で疵が付くのにに対して、本発明の実施例では、疵が付くのは全て3g以上であり、めっき表層の硬化と共に耐疵付き性が向上することがわかる。

#### 塩水噴霧耐食性

本発明の実施例は同レベルのNiめっき付着量の比較例に比べて、平板部、エリキセン張出し加

工部共塩水噴霧耐食性が優れていることがわかる。これはNi-P合金めっき層がNiめっき上層に形成されることにより、Niめっき層のめっきポアを埋める効果とNi-P合金めっき層自身による耐食性向上がもたらされるものと考えられる。

特許出願人  
代理人弁理士

東洋鋼鋳株式会社  
迎 田 昌 夫





PAT-NO: JP402129395A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02129395 A  
TITLE: FLAW RESISTANT NICKEL-PLATED STEEL SHEET  
AND PRODUCTION THEREOF  
PUBN-DATE: May 17, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OMURA, HITOSHI	
YAMADA, KATSUTADA	
OMURA, HIDEO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYO KOHAN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP63282694  
APPL-DATE: November 8, 1988

INT-CL (IPC): C25D005/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a nickel-plated steel sheet excellent in flaw resistance and workability by forming a nickel-plated layer of specified build-up amount on the double sides of the steel sheet and furthermore plating Ni-P alloy having specified composition at specified build-up amount and thereafter performing specified heat-treatment.

CONSTITUTION: Ni plating and/or an Ni-Fe alloy layer of 5-45g/m<sup>2</sup> buildup amount are formed on both the surface and the rear of a steel sheet. The Ni-Fe alloy layer is preferably regulated to 0.2-10  $\mu$ m thickness. Furthermore Ni-P alloy plating contg. 5-15wt.% P is performed at 1-18g/m<sup>2</sup> Ni build-up amount on the upper layer of at least single side. This Ni plating and Ni-P alloy plating are preferably performed by electrolytic treatment. Then the steel sheet after plating

treatment is heat-treated at 450-800°C for 0.2-900 minutes and thereby the adhesive properties of both plated layers are enhanced and the Ni-P alloy layer is cured. Thereby the Ni-plated steel sheet is obtained which is high in hardness and flaw resistant while holding excellent workability and furthermore has corrosion resistance after work in combination therewith.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio